

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006864

International filing date: 07 April 2005 (07.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-115332
Filing date: 09 April 2004 (09.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 May 2005 (20.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 4 月 9 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 1 5 3 3 2

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 1 1 5 3 3 2

出 願 人
Applicant(s): 大日本インキ化学工業株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



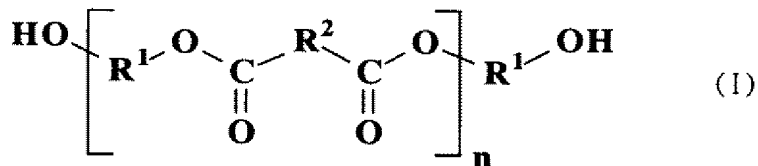
【書類名】	特許願
【整理番号】	PX030493
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	C09J175/04
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府堺市上 1 1 0－3 7
【氏名】	南田 至彦
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府和泉市寺門町 2 丁目 4－4
【氏名】	今中 正能
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府泉大津市若宮町 1－2 4－5
【氏名】	丹羽 俊夫
【特許出願人】	
【識別番号】	000002886
【氏名又は名称】	大日本インキ化学工業株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100088764
【弁理士】	
【氏名又は名称】	高橋 勝利
【電話番号】	03-5203-7758
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	008257
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1
【物件名】	図面 1
【包括委任状番号】	0214178

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

一般式 (I) で示される長鎖脂肪族ポリエステルポリオール (A)、数平均分子量 3 0 0 0 ~ 1 5 0 0 0 を有する脂肪族ポリエーテルポリオール (B)、数平均分子量 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 を有し、且つガラス転移温度 4 0 ℃ 以上を有する芳香族ポリオール (C I)、及び、ポリイソシアネート (D) を反応させて得られるウレタンプレポリマーを含有してなる無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物。

【化 1】

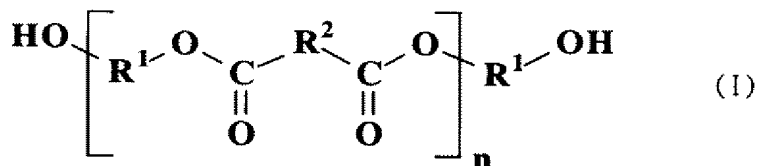


(一般式 (I) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数が偶数の直鎖のアルキレン基で、且つ R^1 及び R^2 の有する炭素数の合計が 1 2 以上であり、 n は 1 ~ 4 0 を示す。)

【請求項 2】

一般式 (I) で示される長鎖脂肪族ポリエステルポリオール (A)、数平均分子量 3 0 0 0 ~ 1 5 0 0 0 を有する脂肪族ポリエーテルポリオール (B)、数平均分子量 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 を有し、且つガラス転移温度 4 0 ℃ 以上を有する芳香族ポリオール (C I)、数平均分子量 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 を有し、且つガラス転移温度 2 0 ℃ 以下の芳香族ポリオール (C II)、及び、ポリイソシアネート (D) を反応させて得られるウレタンプレポリマーを含有してなる無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物。

【化 2】



(一般式 (I) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数が偶数の直鎖のアルキレン基で、且つ R^1 及び R^2 の有する炭素数の合計が 1 2 以上であり、 n は 1 ~ 4 0 を示す。)

【請求項 3】

前記脂肪族ポリエーテルポリオール (B) が、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体であり、且つ、前記共重合体中に於ける前記エチレンオキシド由来の構造単位の割合が 1 ~ 2 0 重量%である請求項 1 又は 2 に記載の無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物。

【請求項 4】

前記ウレタンプレポリマー中における前記長鎖脂肪族ポリエステルポリオール (A) 由来の構造単位の割合が 2 0 ~ 6 0 重量%、前記脂肪族ポリエーテルポリオール (B) 由来の構造単位の割合が 5 ~ 4 0 重量%、前記芳香族ポリオール (C I) 由来の構造単位の割合が 5 ~ 2 5 重量%である請求項 1 又は 3 に記載の無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物。

【請求項 5】

前記ウレタンプレポリマー中における前記長鎖脂肪族ポリエステルポリオール (A) 由来の構造単位の割合が 2 0 ~ 6 0 重量%、前記脂肪族ポリエーテルポリオール (B) 由来の構造単位の割合が 5 ~ 4 0 重量%、前記芳香族ポリオール (C I) 由来の構造単位の割合が 5 ~ 2 0 重量%、前記芳香族ポリオール (C II) 由来の構成単位が 5 ~ 2 0 重量%であり、前記芳香族ポリオール (C I) 由来の構造単位の割合と前記芳香族ポリオール (C II) 由来の構造単位の割合の合計が 1 0 ~ 3 5 重量%である請求項 2 又は 3 に記載の無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物。

【請求項 6】

125℃における溶融粘度が2000～9000 mPa・sの範囲である請求項1～5のいずれかに記載の無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物。

【請求項7】

前記ウレタンプレポリマーが相分離構造を有するものである請求項1～6のいずれかに記載の無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物。

【請求項8】

請求項1～7のいずれかに記載の無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物で、木質基材と、化粧シート、化粧フィルム、化粧紙、突板及び金属箔なる群から選ばれる1種とを接着して得られる建築部材。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、複雑な形状の基材にシート等を接着する工程において、最終接着強度が発現するまでにシート等が部分的にはがれることなく、更には最終接着強度にも優れる無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、建築物の窓枠、敷居、手摺り等に使用できる造作材や家具等に使用できる化粧部材としては、例えば合板、木質繊維板、パーティクルボード等の木質基材やアルミ、鉄等の金属基材等に模様を施したものが用いられている。

【0003】

前記基材に模様を施す方法としては、例えば、前記基材に化粧シート、化粧フィルム、化粧紙、金属箔、突板等を貼り合わせる方法が挙げられ、具体的には、ラッピング貼合せ機（曲面ラミネータ）を使用して、基材又は化粧シート等に有機溶剤系の接着剤を塗布した後、該接着剤中に含まれる有機溶剤を揮発させ、次いで該化粧シート等と基材とを貼り合わせる方法が挙げられる。

【0004】

しかし、有機溶剤系の接着剤で基材と化粧シート等を貼り合わせる方法では、該接着剤中に含まれる、例えば塩化メチレン等の有機溶剤が大気中に放出される為、作業環境上問題がある。

【0005】

また、前記方法では、基材と化粧シート等とを貼り合わせる前に前記接着剤中に含まれる有機溶剤を完全に揮発させる必要があるが、有機溶剤が一部残存した状態で前記基材と化粧シート等とを貼り合わせてしてしまうと、接着剤が固化する際に体積収縮が起こり、得られる部材の表面平滑性が損なわれるという問題がある。特に基材として木質基材を使用する場合には、木質基材が残存する有機溶剤を吸収して部分的に膨潤し、基材自体の表面平滑性を損なわせるという問題がある。また、残存する有機溶剤が化粧シート等の強度を低下させる場合があるため、貼り合わせ作業の際のライン速度を速くすることが出来ず、生産性を向上させることができないという問題もある。

【0006】

そこで、有機溶剤系の接着剤の代わりに反応性ホットメルト接着剤使用すれば、有機溶剤の揮発による作業環境上の問題を解決でき、更には有機溶剤に起因する表面平滑性の低下を防止でき、化粧板を効率よく生産できることが報告されている（例えば、特許文献1参照。）。

【0007】

しかし、反応性ホットメルト接着剤として一般的に使用されている結晶性の反応性ホットメルト接着剤は固化速度が速く、該接着剤が基材へ十分に浸透する前に固化してしまう為、基材に対する初期接着強度及び最終接着強度が低いという問題を有している。

【0008】

一方で、非結晶性の反応性ホットメルト接着剤は固化速度が遅く、粘着性を示すことから基材に対する初期接着強度及び最終接着強度に優れることが報告されている（例えば、特許文献2参照。）。

【0009】

しかし、前記非結晶性の反応性ホットメルト接着剤で、溝部、R部、逆R部といった複雑な形状部位を有する基材と化粧シート等とを貼り合わせる場合、貼り合わせた後から最終接着強度が発現するまでの間に、基材の複雑な形状部位において化粧シート等が部分的に剥がれるという問題がある。

【0010】

そこで、結晶性ポリオールと非結晶性ポリオールとを含有する高分子ポリオール及び有機ポリイソシアネートを反応させて得られるウレタンプレポリマーを含有してなる反応性ホットメルト接着剤によれば、初期接着性や最終接着性に優れ、基材の複雑な形状の部位において化粧シート等が部分的に剥がれにくいことが報告されている（例えば、特許文献3参照。）。

【0011】

一方で、結晶性ポリエステル樹脂及び分子内に2，2'-ビスフェニルプロパン骨格を有するポリアルキレングリコールとポリイソシアネートとを反応させて得られるウレタンプレポリマーを含有してなる湿気硬化型ウレタン系ホットメルト接着剤によれば、可使用時間が十分に長く、且つ湿気硬化後の強度にも優れることが報告されている（例えば、特許文献4参照。）。

【0012】

しかし、これらは何れも、初期接着強度をできるだけ高く保つことで、貼り合わせた後から最終接着強度を発現するまでの間に起こりうる基材の複雑な形状部位における化粧シート等の剥離を防止しようというものであり、得られる反応性ホットメルト接着剤は、最終接着強度及び基材の複雑な形状部位における化粧シート等の剥離防止の点で未だ十分といえるものではなく、産業界からは化粧シート等の剥離が生ずることなく、且つ最終接着強度のより優れた反応性ホットメルト接着剤の開発が求められている。

【0013】

また、基材に貼り合わせる化粧シート等には、一般的に約300m毎につき目が存在する。つなぎ目のある化粧シート等と基材とを貼り合わせたものは不良品となるが、接着剤として有機溶剤系の2液ウレタン接着剤を使用する場合は、不良品から化粧シート等を剥離し、該基材を再使用することができる。

【0014】

しかし、有機溶剤系の2液ウレタン接着剤の代替として反応性ホットメルト接着剤を使用すると、該反応性ホットメルト接着剤が有機溶剤系の2液ウレタン接着剤より高い初期接着強度を有する為、該基材から化粧シート等を剥離することが困難で、剥離できても該基材の表面が凹凸となってしまう再使用することができないという問題がある。

【特許文献1】特開平11-28798号公報（段落「0027」）

【特許文献2】特開平04-28783号公報（請求項1）

【特許文献3】特開2002-194318公開特許公報（請求項1、段落「0060」）

【特許文献4】特開2001-262112公開特許公報（請求項1、段落「0053」）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明の目的は、基材と化粧シート等とを貼り合わせた後から最終接着強度が発現するまでの間に、基材の複雑な形状部位において化粧シート等が剥離することなく、更には最終接着強度に優れた無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物を提供することである。

【0016】

また、本発明は基材と化粧シート等とを貼り合わせた後、一定時間内では基材の表面を侵すことなく化粧シート等を剥離できる程度の初期接着強度を有する無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明者等はこれまで、初期接着強度を向上させることで基材の複雑な形状部位における化粧シート等の剥離を防止できると考え、初期接着強度に優れた反応性ホットメルトウレタン樹脂組成物の開発に取り組んできた。しかし、かかる開発のなかで基材の複雑な形

状部位における化粧シート等の剥離は、初期接着強度を向上させても解決できないことがわかり、更なる検討を行った。

【0018】

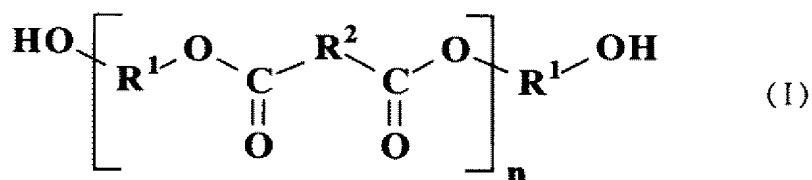
そこで、本発明者等は、固化が速いため基材の複雑な形状部位における化粧シート等の剥離が生じにくい結晶性の反応性ホットメルトウレタン樹脂と、優れた最終接着強度を発現できる非結晶性の反応性ホットメルトウレタン樹脂とを組み合わせ、結晶性の反応性ホットメルトウレタン樹脂中に非結晶性の反応性ホットメルトウレタン樹脂が分散した不均一構造を有する無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物によれば前記課題を解決できると考え検討を行った。その結果、該ホットメルトウレタン樹脂組成物で基材と化粧シート等とを貼り合わせた場合、結晶性の反応性ホットメルトウレタン樹脂の影響から、貼り合わせ後一定時間内では基材の表面を侵すことなく化粧シート等を剥離でき、且つ基材の複雑な形状部位における化粧シート等の剥離を防止でき、固化した後は、非結晶性の反応性ホットメルトウレタン樹脂の影響から優れた最終接着強度を発現できることを見出した。

【0019】

即ち、本発明は一般式(I)で示される長鎖脂肪族ポリエステルポリオール(A)、数平均分子量3000～15000を有する脂肪族ポリエーテルポリオール(B)、数平均分子量1000～5000を有し、且つガラス転移温度40℃以上を有する芳香族ポリオール(CI)、及び、ポリイソシアネート(D)を反応させて得られるウレタンプレポリマーを含有してなる無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物に関するものである。

【0020】

【化1】



(一般式(I)中、R¹及びR²は、それぞれ炭素数が偶数の直鎖のアルキレン基で、且つR¹及びR²の有する炭素数の合計が12以上であり、nは1～40を示す。)

【0021】

また、本発明は一般式(I)で示される長鎖脂肪族ポリエステルポリオール(A)、数平均分子量3000～15000を有する脂肪族ポリエーテルポリオール(B)、数平均分子量1000～5000を有し、且つガラス転移温度40℃以上を有する芳香族ポリオール(CI)、数平均分子量1000～5000を有し、且つガラス転移温度20℃以下の芳香族ポリオール(CII)、及び、ポリイソシアネート(D)を反応させて得られるウレタンプレポリマーを含有してなる無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物に関するものである。

【0022】

前記無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物のうち、好ましくは前記脂肪族ポリエーテルポリオール(B)が、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体であり、且つ、前記共重合体中に於ける前記エチレンオキシド由来の構造単位の割合が1～20重量%であるものであり、好ましくは前記ウレタンプレポリマー中に於ける前記長鎖脂肪族ポリエステルポリオール(A)由来の構造単位の割合が20～60重量%、前記脂肪族ポリエーテルポリオール(B)由来の構造単位の割合が5～40重量%、前記芳香族ポリオール(CI)由来の構造単位の割合が5～25重量%であり、好ましくは前記ウレタンプレポリマー中に於ける前記長鎖脂肪族ポリエステルポリオール(A)由来の構造単位の割合が20～60重量%、前記脂肪族ポリエーテルポリオール(B)由来の構造単位の割合が5～40重量%、前記芳香族ポリオール(CI)由来の構造単位の割合が5～

20重量%、前記芳香族ポリオール（CII）由来の構造単位の割合が5～20重量%で、前記芳香族ポリオール（CI）由来の構造単位の割合と前記芳香族ポリオール（CII）由来の構造単位の割合の合計が10～35重量%であり、好ましくは125℃における溶融粘度が2000～9000mPa・sの範囲であるものであり、好ましくは前記ウレタンプレポリマーが相分離構造を有するものを用いて得られる無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物に関するものである。

【0023】

また、本発明は前記無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物で、木質基材と、化粧シート、化粧フィルム、化粧紙、突板及び金属箔なる群から選ばれる1種とを接着して得られる建築部材に関するものである。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、基材と化粧シート等を貼り合わせた場合に、該基材の複雑な形状部位において化粧シート等が剥がれにくく、固化後は優れた最終接着強度発現できる。

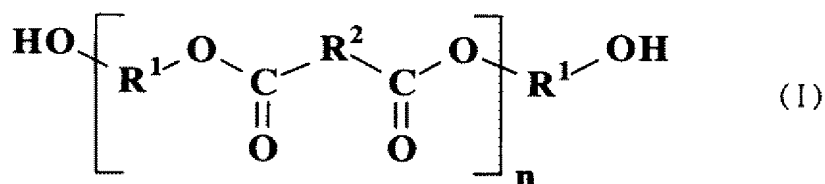
【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

本発明の無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物とは、一般式（I）で示される長鎖脂肪族ポリエステルポリオール（A）、数平均分子量3000～15000を有する脂肪族ポリエーテルポリオール（B）、数平均分子量1000～5000を有し、且つガラス転移温度40℃以上を有する芳香族ポリオール（CI）、及び、ポリイソシアネート（D）を反応させて得られるウレタンプレポリマーを含有してなるものである。

【0026】

【化2】



（一般式（I）中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数が偶数の直鎖のアルキレン基で、且つ R^1 及び R^2 の有する炭素数の合計が12以上であり、 n は1～40を示す。）

【0027】

本発明で使用するウレタンプレポリマーとは、空気中やそれが塗布される基材中に存在する水分と反応して架橋構造を形成しうるイソシアネート基を分子内に有する比較的低分子量のポリマーであって、常温で固体あるいは粘稠な性状を有するものである。

【0028】

一般的に、ウレタンプレポリマーといわれるものは、比較的低分子量のものが多いが、当業者においては、数万の数平均分子量を有するものもウレタンプレポリマーと称されており、本発明においても数万の数平均分子量を有するウレタンプレポリマーを使用することができる。

【0029】

ウレタンプレポリマーの数平均分子量は、500～500000の範囲が好ましく、1000～100000の範囲であることがより好ましい。ウレタンプレポリマーの数平均分子量がかかる範囲であれば、流動性や加工性に優れる無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物を得ることができる。尚、本発明で言う数平均分子量とは末端基分析法により、水酸基の濃度を定量分析することにより求めた値である。

【0030】

本発明で使用するウレタンプレポリマーは、湿気架橋反応性（湿気硬化性）とホットメルト性の2つの特性を有するものである。ウレタンプレポリマーの有する湿気架橋反応性とは、ウレタンプレポリマーの有するイソシアネート基と、湿気（水）とが反応すること

によって起こる架橋反応であり、ウレタンプレポリマーの有するイソシアネート基に起因する性質である。

【0031】

一方、ウレタンプレポリマーの有するホットメルト性は、選択するウレタンプレポリマーの分子構造に起因する性質であり、常温では固体であるが加熱によって溶融して各種基材に塗布することができ、冷えると凝集して固化し接着性を発現する性質である。

【0032】

ホットメルト性は軟化点と密接な関係があり、一般に使用するウレタンプレポリマーの軟化点が低いほど作業性は良好となり、逆に、軟化点が高いほど接着強度は良好になる傾向がある。

【0033】

本発明で使用するウレタンプレポリマーの軟化点は、好ましくは40～120℃の範囲であることが好ましく、かかる範囲内であれば、作業性が良好で、接着強度にも優れる無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物を得ることができる。なお、ここでいう軟化点とは、ウレタンプレポリマーを加熱することで、熱流動し始め凝集力を失う温度のことをいう。

【0034】

ウレタンプレポリマーの軟化点の調整方法としては、例えば、(1)ウレタンプレポリマーの分子量による調整方法、(2)原料としてポリエステルポリオールを使用した場合における、該ポリエステルポリオールのポリアルキレン鎖の結晶性による調整方法、(3)ポリオールやポリイソシアネートを用いた芳香環の導入による調整方法、(4)ウレタン結合の含有量による調整方法、等を採用することができる。これら調整方法を単独使用あるいは複数組み合わせ使用できる。

【0035】

前記ウレタンプレポリマーの軟化点の調整方法(1)では、一般にウレタンプレポリマーの高分子量化に伴い、軟化点は上昇する傾向にある。尚、ウレタンプレポリマーの分子量の調整は、例えば、ポリイソシアネートとポリオールのモル比による調整、高分子量ポリオールの使用等の手法を採用することができ、特に制限はない。

【0036】

また、前記ウレタンプレポリマーの軟化点の調整方法(2)では、一般に、結晶性のポリエステル系ポリオールのポリアルキレン鎖の炭素数が多い程、得られるウレタンプレポリマーの結晶性が向上し、軟化点は上昇する傾向があり、また、結晶性のポリエステル系ポリオールの使用量が多い程、軟化点は上昇する傾向がある。

【0037】

また、前記ウレタンプレポリマーの軟化点の調整方法(3)では、通常、ウレタンプレポリマー中の芳香環の含有量が多い程、軟化点は上昇する傾向がある。

また、前記ウレタンプレポリマーの軟化点の調整方法(4)では、通常、ウレタン結合の含有量が多い程、軟化点が上昇する傾向がある。

【0038】

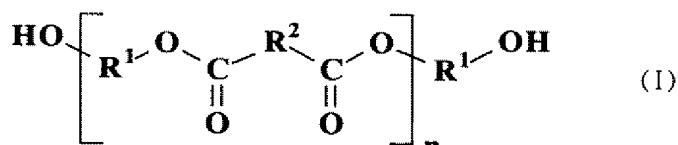
本発明で使用するウレタンプレポリマーは、一般式(1)で示される長鎖脂肪族ポリエステルポリオール(A)、数平均分子量3000～15000を有する脂肪族ポリエーテルポリオール(B)及び数平均分子量1000～5000を有し、且つガラス転移温度40℃以上を有する芳香族ポリオール(C1)と、ポリイソシアネート(D)とを反応させて得られるものである。

【0039】

本発明で使用する長鎖脂肪族ポリエステルポリオール(A)は、一般式(1)で示されるものであり、該一般式(1)中に於ける R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数が偶数の直鎖のアルキレン基であり、且つ、 R^1 及び R^2 の有する炭素数の合計が12以上である。

【0040】

【化 3】



(一般式 (I) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数が偶数の直鎖のアルキレン基で、且つ R^1 及び R^2 の有する炭素数の合計が 12 以上であり、 n は 1 ～ 40 を示す。)

【0041】

前記一般式 (I) 中に於ける n は 1 ～ 40 であり、7 ～ 20 の範囲内であることが好ましい。

【0042】

R^1 としては炭素数が 4 以上で偶数の直鎖のアルキレン基であることが好ましく、 R^2 としては炭素数が 10 以上で偶数の直鎖のアルキレン基であることが好ましい。前記 R^1 又は R^2 を構成する直鎖のアルキレン基の炭素数が奇数である場合、長鎖脂肪族ポリエステルポリオール結晶性が損なわれ、本発明の無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物が硬化する迄の時間が極端に長くなり、基材と化粧シート等を貼り合わせた後から最終接着強度を発現する迄の間に、基材の複雑な形状部位に於いて化粧シート等の剥離が生じる。 R^1 及び R^2 は、水酸基を有していても良い。

【0043】

前記長鎖脂肪族ポリエステルポリオール (A) としては、例えば炭素数が偶数の直鎖脂肪族ジオールと炭素数が偶数の直鎖脂肪族ジカルボン酸とを反応させて得られるものが挙げられる。

【0044】

かかる炭素数が偶数の直鎖脂肪族ジオールとしては、例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、10-デカンジオール等が挙げられ、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、10-デカンジオールを使用することが好ましい。直鎖脂肪族ジオールの炭素数が奇数であると、得られる脂肪族ポリエステルポリオール結晶性が損なわれ、後述する本発明の無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物が固化する時間が極端に遅くなり、基材と化粧シート等を貼り合わせた後から最終接着強度を発現する迄の間に、基材の複雑な形状の部位において化粧シート等の剥がれが生じる。

【0045】

炭素数が偶数の直鎖脂肪族ジカルボン酸としては、例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカメチレンジカルボン酸等が挙げられ、好ましくはセバシン酸、ドデカメチレンジカルボン酸が挙げられる。直鎖の脂肪族ジカルボン酸の炭素数が奇数であると、得られる脂肪族ポリエステルポリオール結晶性が損なわれ、後述する本発明の無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物が固化する時間が極端に遅くなり、基材と化粧シート等を貼り合わせた後から最終接着強度を発現する迄の間に基材の複雑な形状の部位において化粧シート等の剥がれが生じる。

【0046】

得られる長鎖脂肪族ポリエステルポリオール (A) は、例えば、前記炭素数が偶数の直鎖脂肪族ジオール及び前記炭素数が偶数の直鎖脂肪族ジカルボン酸を周知慣用の方法でエステル化反応させることで製造できる。得られる長鎖脂肪族ポリエステルポリオール (A) は、一般式 (I) で示されるものであり、 R^1 及び R^2 を構成するアルキレン基の炭素数の合計が奇数の場合や炭素数が 12 未満の場合、即ち、一般式 (I) 中の繰り返し単位中に於ける主鎖の炭素数の合計が奇数又は 14 未満である場合、後述する本発明の無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物が固化する時間が遅くなり、基材と化粧シート等を貼り合わせた後から最終接着強度を発現する迄の間に基材の複雑な形状の部位において化粧シート等の剥がれが生じる。前記長鎖脂肪族ポリエステルポリオール (A) として

は、具体的には一般式(1)中の繰り返し単位中に於ける炭素数の合計が14～18の範囲内の偶数であることが好ましい。

【0047】

前記長鎖脂肪族ポリエステルポリオール(A)は、数平均分子量1000以下であることが好ましく、3000～5000の範囲を有するものがより好ましい。

【0048】

次に、本発明で使用する脂肪族ポリエーテルポリオール(B)について説明する。

【0049】

本発明で使用する脂肪族ポリエーテルポリオール(B)は、数平均分子量3000～15000の範囲を有するものであり、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサ-1,4-ジオール、シクロヘキサ-1,4-ジメタノール等の単独または2種以上の重合体、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等の単独又は2種以上の開環重合体等が挙げられる。本発明で使用する脂肪族ポリエーテルポリオール(B)としては、前記したポリエーテルポリオールに、例えばγ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトンなどを開環付加した重合体も使用できる。

【0050】

前記脂肪族ポリエーテルポリオール(B)としては、なかでもエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合体を用いることが好ましく、該共重合体中に於けるエチレンオキサイド由来の構造単位が1～20重量%であることがより好ましく、3～10重量%の範囲であることが更に好ましい。かかる範囲に調整することで、ポリエチレンテレフタレートやポリ塩化ビニルを主成分とする化粧シートに対する接着強度を高くすることができる。

【0051】

前記脂肪族ポリエーテルポリオール(B)としては、数平均分子量3000～15000の範囲を有するものを使用する必要がある。かかる範囲の数平均分子量を有する脂肪族ポリエーテルポリオール(B)を使用することで、該脂肪族ポリエーテルポリオール(B)が前記長鎖脂肪族ポリエステルポリオール(A)と完全に相溶せず、相分離構造を有するウレタンプレポリマーを製造できる。該ウレタンプレポリマーが相分離構造を有することで、本発明の無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物の基材への浸透も十分に起こり得ることから基材の複雑な形状の部位において化粧シート等の剥がれが生じることなく、且つ硬化後に優れた最終接着強度を発現することができる。

【0052】

前記脂肪族ポリエーテルポリオール(B)の数平均分子量が3000より小さい場合、前記長鎖脂肪族ポリエステルポリオール(A)と脂肪族ポリエーテルポリオール(B)とが相溶してしまい、得られるウレタンプレポリマーが相分離構造を有さない。その為、該ウレタンプレポリマーを含有する無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物は、優れた最終接着強度を発現できるものの、基材と化粧シート等とを貼り合わせた後から最終接着強度が発現するまでの間に、基材の複雑な形状の部位において化粧シート等の剥離が生じる。また、前記脂肪族ポリエーテルポリオール(B)の数平均分子量が15000を超える場合、前記長鎖脂肪族ポリエステルポリオール(A)と脂肪族ポリエーテルポリオール(B)が2層分離してしまう。

【0053】

次に数平均分子量1000～5000を有し、且つガラス転移温度40℃以上を有する芳香族ポリオール(C1)について説明する。

【0054】

本発明で使用する芳香族ポリオール（C1）は、数平均分子量1000～5000を有し、且つガラス転移温度40℃以上を有するものであり、具体的には、芳香族ポリエステルポリオール、芳香族ポリエーテルポリオールが挙げられる。

【0055】

芳香族ポリエステルポリオールは、ポリエステルポリオール中に芳香族環を有するものであり、例えば、芳香族多価カルボン酸と多価アルコールとを縮合反応させる方法や、芳香族環を有する多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸とを縮合反応させる方法等により製造できる。

【0056】

かかる芳香族多価カルボン酸としては、カルボキシル基を2つ以上有するものが挙げられ、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸を使用することが好ましい。また、脂肪族多価カルボン酸としては、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカメチレンジカルボン酸等が挙げられる。

【0057】

多価アルコールとしては、水酸基を2つ以上有するものが挙げられ、例えばエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサングリコール、3-メチル-1,5-ペンタングリコール、1,8-オクタングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサ-1,4-ジオール、シクロヘキサ-1,4-ジメタノール等のジオールを使用することが好ましい。また、芳香族環を有する多価アルコールとしては、例えばビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加物、前記ジオールとγ-ブチロラクトンやε-カプロラクトン等との開環重合物が挙げられる。

【0058】

前記芳香族ポリエステルポリオールは、前記多価カルボン酸及び多価アルコールをそれぞれ1種又は2種以上併用して製造できるが、前記芳香族ジカルボン酸とジオールとを縮合反応させることが好ましい。その際、必要に応じてアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカメチレンジカルボン酸等の脂肪族カルボン酸を本発明の目的を達成する範囲内で使用することができる。

【0059】

芳香族ポリエーテルポリオールは、ポリエーテルポリオール中に芳香族環を有するものであり、例えば、ビスフェノールAにエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドを付加させる方法により製造できる。

【0060】

ここで、前記芳香族ポリオール（C1）はガラス転移温度40℃以上を有する必要がある。ガラス転移温度が40℃未満であると、基材と化粧シート等を貼り合わせた後から最終接着強度が発現するまでの間に、基材の複雑な形状部位において化粧シート等が剥離しやすい。前記芳香族ポリオール（C1）としては、ガラス転移温度40℃～80℃の範囲を有するものが好ましい。なお、本発明で言うガラス転移温度とは、示差走査熱量計（以下、DSCと略す。）を使用して昇温速度10℃/minの条件で測定し検出される吸熱ピークにより決定されるものである。

【0061】

次に、本発明で使用するポリイソシアネート（D）について説明する。

【0062】

本発明で使用するポリイソシアネート（D）は、イソシアネート基を2以上有するものであり、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネートや、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、

キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネートあるいは脂環式ポリイソシアネートなどが挙げられる。

【0063】

なかでジフェニルメタンジイソシアネートを使用することが、得られるウレタンプレポリマーの湿気架橋反応が速く、加熱溶融時の蒸気圧が低く毒性が低いことから好ましい。

【0064】

前記ジフェニルメタンジイソシアネートとしては、例えば4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの混合物、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、及びクルードジフェニルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0065】

本発明で使用するウレタンプレポリマーは、前記長鎖脂肪族ポリエステルポリオール（A）、脂肪族ポリエーテルポリオール（B）、芳香族ポリオール（C I）及びポリイソシアネート（D）の他に、数平均分子量1000～5000を有し、且つガラス転移温度が20℃以下である芳香族ポリオール（C II）を併用し製造することが好ましい。芳香族ポリオール（C II）を併用することで、得られる無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物に、優れた最終接着強度を発現させることができる。

【0066】

かかる芳香族ポリオール（C II）としては、ガラス転移温度20℃以下の芳香族ポリエステルポリオールや芳香族ポリエーテルポリオール等が挙げられ、具体的にはジエチレングリコールやヘキサメチルピバリン酸、ネオペンチルグリコールなどの側鎖を有するポリオールやヘテロ分子を有するポリオール等と、前記芳香族ポリオール（C I）で使用できるものと同様の芳香族ジカルボン酸とを反応させて得られる芳香族ポリエステルポリオールが挙げられる。かかるガラス転移温度としては、-30℃から20℃の範囲内であることが好ましい。

【0067】

本発明で使用するウレタンプレポリマーには、前記長鎖脂肪族ポリエステルポリオール（A）、脂肪族ポリエーテルポリオール（B）、芳香族ポリオール（C I）及び前記芳香族ポリオール（C II）以外のその他のポリオールを本発明で目的とする物性を阻害しない範囲で 사용할 ことができる。

【0068】

その他のポリオールとしては、例えば、前記ポリオール以外のポリエステル系ポリオール、ポリエーテル系ポリオール又はこれらの混合物若しくは共重合物が挙げられる。更に、アクリル系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、ひまし油系ポリオール、多価アルコール等、又はこれらの混合物若しくは共重合物などが挙げられる。

【0069】

次に、本発明で使用するウレタンプレポリマーの製造方法について詳細に説明する。

【0070】

ウレタンプレポリマーは、公知慣用の種々の方法で製造することができ、例えば、反応容器中の前記ポリイソシアネート（D）に、水分を除去した前記長鎖脂肪族ポリエステルポリオール（A）、脂肪族ポリエーテルポリオール（B）、芳香族ポリオール（C I）及び前記芳香族ポリオール（C II）をそれぞれ滴下又はそれらの混合物を滴下・加熱し、ウレタンプレポリマー中の水酸基が無くなるまで反応させることで製造できる。この反応は無溶剤で行うことができるが、有機溶剤中で反応させた後、脱溶剤してもよい。有機溶剤中で反応させる場合には、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、メチルエチルケトン、トルエン等の公知慣用の種々の有機溶剤を使用することが可能であり、反応を阻害しない有機溶剤であれば特に限定しない。但し、有機溶剤を使用して反応する場合には、反応途中又は反応終了後に、例えば減圧加熱に代表される脱溶剤方法により溶剤を除去することが必要で

ある。

【0071】

前記ウレタンプレポリマーを製造する際には、必要に応じてウレタン化触媒、安定剤などを本発明の無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物を溶融した際の安定性や室温での架橋性を損なわない範囲で 사용할 ことができる。ウレタン化触媒や安定剤などは、斯かる反応の任意の段階で、加えることができる。

【0072】

前記ウレタン化触媒としては、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミンまたはN-メチルモルホリンなどの含窒素化合物；酢酸カリウム、ステアリン酸亜鉛またはオクチル酸錫などの金属塩；ジブチル錫ジラウレートなどの有機金属化合物が挙げられる。

【0073】

前記安定剤としては、例えば置換ベンゾトリアゾール類などの紫外線に対する安定剤や、フェニール誘導体などの熱酸化に対する安定剤が挙げられ、目的に応じて適宜、選択して使用できる。

【0074】

ウレタンプレポリマーは、前記長鎖脂肪族ポリエステルポリオール（A）、脂肪族ポリエーテルポリオール（B）、芳香族ポリオール（CI）及び芳香族ポリオール（CII）等のポリオールとポリイソシアネート（D）とを、（ポリイソシアネート（D）が有するイソシアネート基／ポリオールが有する水酸基）の当量比（以下、「イソシアネート基／水酸基の当量比」と省略。）が1を超えた状態、即ち、イソシアネート基が過剰な状態で製造することが好ましい。

【0075】

前記（イソシアネート基／水酸基の当量比）は、好ましくは1.1～5.0の範囲であり、より好ましくは1.5～3.0の範囲ある。かかる範囲であれば、適度な溶融粘度及び良好な加工適性を有し、且つ初期凝集力及び接着強度に優れた無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物を得ることができる。

【0076】

かくして得られるウレタンプレポリマーは、結晶性のホットメルトウレタン樹脂がマトリックスを形成し、該マトリックス中に非結晶性のホットメルトウレタン樹脂からなるドメインが分散した相分離構造を有している。これにより、本発明の無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物が固化する時間が短くなり、さらには基材への浸透も十分に起こり得ることから、基材と化粧シート等を貼り合わせた後から最終接着強度を発現する迄の間に、基材の複雑な形状部位において化粧シート等の剥離が生じることなく、優れた最終接着強度を発現できる。

【0077】

前記ウレタンプレポリマー中にドメインを形成する非結晶性のホットメルトウレタン樹脂の平均ドメイン径としては1～1000 μm であるものが好ましく、1～100 μm の範囲がより好ましい。かかる範囲に調整することで基材や化粧シート等に均一に塗布することができ、基材と化粧シート等を貼り合わせた後から最終接着強度を発現する迄の間に基材の複雑な形状部位において化粧シート等の剥がれが生じることなく、優れた最終接着強度を発現できる。尚、本発明で言う平均ドメイン径とは、光学顕微鏡で200個のドメインの径を測定し、それらを平均化した値である。

【0078】

前記ウレタンプレポリマーとしては、ウレタンプレポリマー中に前記長鎖脂肪族ポリエステルポリオール（A）由来の構造単位を20～60重量％有し、前記脂肪族ポリエーテルポリオール（B）由来の構造単位を5～40重量％有し、前記芳香族ポリオール（CI）由来の構造単位を5～25重量％有するものが好ましく、前記長鎖脂肪族ポリエステルポリオール（A）由来の構造単位を20～40重量％、前記脂肪族ポリエーテルポリオール（B）由来の構造単位を10～20重量％、前記芳香族ポリオール（CI）由来の構造単位を10～25重量％有するものがより好ましい。かかる範囲を有するウレタンプレポ

リマーを使用することで、本発明の無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物に優れた初期接着強度及び最終接着強度を発現させることができ、加工速度の向上により生産性の向上を果たすことができる。

【0079】

また、前記ウレタンプレポリマーとしては、ウレタンプレポリマー中に於ける前記長鎖脂肪族ポリエステルポリオール（A）由来の構造単位の割合が20～60重量％、前記脂肪族ポリエーテルポリオール（B）由来の構造単位の割合が5～40重量％、前記芳香族ポリオール（CⅠ）由来の構造単位の割合が5～20重量％、前記芳香族ポリオール（CⅡ）由来の構造単位の割合が5～20重量％で、前記芳香族ポリオール由来の構造単位の割合（CⅠ）と前記芳香族ポリオール（CⅡ）由来の構造単位の割合の合計が10～35重量％であるものが好ましく、前記長鎖脂肪族ポリエステルポリオール（A）由来の構造単位の割合が20～40重量％、前記脂肪族ポリエーテルポリオール（B）由来の構造単位の割合が10～20重量％、前記芳香族ポリオール（CⅠ）由来の構造単位の割合が10～20重量％、前記芳香族ポリオール（CⅡ）由来の構造単位の割合が10～20重量％で、前記芳香族ポリオール由来の構造単位の割合（CⅠ）と前記芳香族ポリオール（CⅡ）由来の構造単位の割合の合計が10～35重量％であるものが好ましい。かかる範囲を有するウレタンプレポリマーを使用することで、本発明の無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物に優れた初期接着強度及び最終接着強度を発現させることができ、加工速度の向上により生産性の向上を果たすことができる。

【0080】

次に本発明の無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物について詳細に説明する。

【0081】

本発明の無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物は、前記ウレタンプレポリマーを含有するものである。

【0082】

本発明の無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物には、前記ウレタンプレポリマーの他に、必要に応じて、粘着付与剤、可塑剤、安定剤、充填材、染料、顔料、蛍光増白剤、シランカップリング剤、ワックス等の添加剤、熱可塑性樹脂等を本発明の目的を達成する範囲内で適宜、選択して加えることができる。

【0083】

前記粘着付与剤としては、例えばロジン系樹脂、ロジンエステル系樹脂、水添ロジンエステル系樹脂、テルペン系樹脂、テルペンフェニール系樹脂、水添テルペン系樹脂や、石油樹脂としてC₅系の脂肪族樹脂、C₉系の芳香族樹脂、およびC₅系とC₉系の共重合樹脂等が挙げられる。

【0084】

前記可塑剤としては、例えばジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジイソオクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジベンジルフタレート、ブチルベンジルフタレート、トリオクチルホスフェート、エポキシ系可塑剤、トルエンースルホアミド、クロロパラフィン、アジピン酸エステル、ヒマシ油等が挙げられる。

【0085】

前記安定剤としては、例えばヒンダードフェニール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ヒンダードアミン系化合物等が挙げられる。

【0086】

前記充填材としては、例えばケイ酸誘導体、タルク、金属粉、炭酸カルシウム、クレイ、カーボンブラック等が挙げられる。

【0087】

本発明の無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物は、125℃における熔融粘度2000～9000 mPa・sの範囲であることが好ましい。かかる範囲であると基

材と化粧シート等を貼り合わせた直後、一定時間内では基材の表面を侵すことなく化粧シート等を剥離できる程度の初期接着強度を有する無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物を得ることができる。なお、本発明で言う溶融粘度とは、ICI型コーンプレート粘度計で測定した125℃における溶融粘度である。

【0088】

本発明の建築部材は、例えば階段の踏板、ドア枠、窓枠、敷居、手摺り等の造作材として使用できるものである。かかる建築部材としては、例えば基材に模様を施したものが挙げられ、具体的には基材に化粧シート等を接着させたものが挙げられる。

【0089】

かかる基材としては、例えば、合板、木質繊維板、パーティクルボード等の木質基材や、アルミ、鉄等の金属基材等が挙げられる。

【0090】

前記基材に接着できるものとしては、例えば、化粧シート、化粧フィルム、化粧紙、金属箔、突板等が挙げられる。

【0091】

本発明の建築部材の基材と化粧シート等の接着方法としては、前記無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物を60～150℃に加熱溶融し、ロールコーター、スプレーコーター、Tダイコーター、ナイフコーター等を用いて、基材、又は化粧シート等に塗布した後、基材に塗布した場合は化粧シート等を、化粧シート等に塗布した場合は基材を積層し、ロールプレス、フラットプレス、ベルトプレス等方法を用いて基材の形状に合わせて適宜圧縮成形して積層する方法が挙げられる。

【実施例】

【0092】

以下に、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0093】

【溶融粘度の測定方法】

実施例及び比較例で得られた各無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物の溶融粘度をICI型コーンプレート粘度計、20Pコーンを用いて、測定温度125℃にて測定した。

【0094】

【セット性（目視）】

接着直後の造作材表面の膨れや剥がれの有無を目視観察により評価した。なお、ここで言うセット性とは、基材と化粧シート等を貼り合わせた後から最終接着強度を発現する迄の間に、基材の複雑な形状部位に於いて化粧シート等の剥離が生じるか否かを評価するものである。

○：膨れ、剥がれ等の異常がない。

△：一部に膨れ、剥がれ等の異常が見られる。

×：全面にわたって膨れ、剥がれ等の異常が見られる。

【0095】

【初期接着強度】

引張試験機にて180°剥離試験を行い、180°ピール強度を評価した。

引張速度：200mm/分 測定雰囲気23℃：相対湿度65%、

○：シートが破壊する。

△：剥がれるが、抵抗力が大きい。

×：抵抗なく剥がれる。

【0096】

【常態ピール強度】

23℃、相対湿度65%で24時間養生した後の造作材を引張試験機にて180°剥離試験を行い、最終接着強度を評価した。

【0097】

引張速度：200mm／分測定雰囲気：相対湿度65%、23℃

○：シートが破壊する。

△：剥がれるが、抵抗力が大きい。

×：抵抗なく剥がれる。

【0098】

〔基材再生の評価基準〕

接着直後の造作材を基材から化粧シート等をはく離した。その後、はく離した基材に対して再度化粧シート等との接着加工を実施し、表面状態を観測した。表面の平坦部分が非再生品と比較して同等の場合は再生可能とした。一方、凸凹の場合は再生不可とした。

【0099】

〔耐熱性の評価方法〕

造作材を20℃、相対湿度60%で72時間養生した後、60℃の雰囲気下で192時間放置した後、膨れや剥がれの有無を目視観察により評価した。

○：膨れ、剥がれ等の異常がない。

△：一部に膨れ、剥がれ等の異常が見られる。

×：全面にわたって膨れ、剥がれ等の異常が見られる。

【0100】

〔耐水性の評価方法〕

造作材を20℃、相対湿度60%で72時間養生した後、70℃の温水中に2時間浸漬後、60℃の乾燥器内で3時間乾燥し、膨れや剥がれの有無を目視観察により評価した。

○：膨れ、剥がれ等の異常がない。

△：一部に膨れ、剥がれ等の異常が見られる。

×：全面にわたって膨れ、剥がれ等の異常が見られる。

【0101】

〔数平均分子量〕

末端基分析法により官能基の濃度を定量分析することにより求めた。

【0102】

合成例1<長鎖脂肪族ポリエステルポリオール調製>

2リットルのフラスコに1,12-ドデカンジカルボン酸（分子量146.14）を1000重量部、1,6-ヘキサンジオール（分子量90.12）535重量部とエステル化触媒のテトライソプロポキシチタン 0.0006重量部を添加し、120℃に昇温した。溶解の確認後、攪拌を開始し、留去水の突沸に注意しながら3～4時間かけて220℃へ昇温し、その後4時間保持し、次いで100℃に冷却した。これにより、長鎖脂肪族ポリエステルポリオール（HG/DDA）（数平均分子量3500、酸価0.4、水酸基価31.6）を得た。

【0103】

合成例2～6

前記合成例1に記載のジオール及びジカルボン酸の代わりに、表1及び表3に記載のジオール及びジカルボン酸を用いる以外は前記合成例1に記載の方法と同様の方法で、それぞれのポリエステルポリオールを製造した。

【0104】

<実施例1>

1リットル4ツ口フラスコ内でポリプロピレングリコール（PE-1）150重量部と、合成例1の長鎖脂肪族ポリエステルポリオール（HG/DDA）680重量部を100℃に減圧加熱して反応させ、水分0.05重量%となるまで脱水した。70℃に冷却後、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（以下、MDIと省略。）を170重量部加えた後、100℃まで昇温して、NCO含有量が一定となるまで3時間反応し、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。製造後、2,2'-ジメチルホルリソジエチルエーテル（商品名：U-CAT 2041、サンアプロ社製）を0.4重量部、及びメタンスルホン酸を0.04重量部加え均一に攪拌し、本発明の無溶剤湿気硬化型ホットメ

ルトウレタン樹脂組成物を得た。得られた本発明の無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物の性状を表4に示した。該無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物の溶融時の外観は白濁状で、コーンプレート粘度計での125℃の溶融粘度は8000 mPa・sであり、NCO含有量は2.1重量%であった。

【0105】
＜実施例2～5＞
前記実施例1に記載の組成の代わりに、表4に記載の組成を用いる以外は、前記実施例1に記載の方法と同様の方法でイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを製造し、それを用いて無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物をそれぞれ製造した。

【0106】
＜比較例1～5＞
前期実施例1に記載の組成の代わりに、表4に記載の組成を用いる以外は、前記実施例1に記載の方法と同様の方法でイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを製造し、それを用いて無溶剤性湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物を製造した。

【0107】
＜実施例6＞
実施例1で得られた無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物の溶融状態を偏光顕微鏡で観測した。厚さ500μmの無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物をプレバートとカバーガラスで挟み込み、プレバート加熱装置で100℃に加熱し観察したところ、図1に示したように溶融状態は不均一であった。

【0108】
＜比較例6＞
比較例2で得られた無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物の溶融状態を偏光顕微鏡で観測した。厚さ500μm無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物をプレバートとカバーガラスで挟み込み、プレバート加熱装置で100℃に加熱し観測したところ、図2に示したように溶融状態は均一であった。

【0109】
〔造作材の作成〕
溶融装置（ノードソン社製、MC-12）に実施例及び比較例で得られた各無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物をそれぞれ投入し、110℃の温度で1時間溶融させた。プロフィールラミネーターPL-300-PUR（丸仲鐵工所製PURラッピング機）を用いて、木目が印刷され裏面にプライマー処理が施された厚さ180μmのポリプロピレンシート（化粧シート1）を40m／分の速度で供給し、110℃に加熱溶融させた各無溶剤湿気型ホットメルトウレタン樹脂組成物をギアポンプで圧送し、120℃に温度調節したTダイコーター（ノードソン社製、EP51）で40μmの厚さとなるように化粧シート1裏面に塗布した後、直ちに中密度繊維板（MDF）からなる芯材の形状に沿って表面から裏面の両縁部にかけて包み込むように被覆しながら、圧着ローラーで圧着した。得られたそれぞれの造作材のセット性、初期強度等の評価結果を表4に示した。

【0110】
【表1】

表1	合成例1	合成例2	合成例3
略号	HG/DDA	HG/Seb	HG/AA
脂肪酸ジオール			
1,6-ヘキサンジオール	535重量部	660重量部	900重量部
脂肪酸ジカルボン酸			
1,12-トデカンジカルボン酸	1000重量部	1000重量部	
セバシン酸			1000重量部
アジピン酸			
長鎖脂肪酸ポリエステルポリオールを構成する繰り返し単位中の炭素数	18	14	10
数平均分子量	3500	3000	4500

【 0 1 1 1 】

【表 2】

表 2	ホ ^o リ ^o ア ^o ロ ^o ビ ^o レ ^o ン ^o グ ^o リ ^o コ ^o ル	エチレンオキシド ^o 変性ホ ^o リ ^o ^o ロ ^o ビ ^o レ ^o ン ^o グ ^o リ ^o コ ^o ル	ホ ^o リ ^o ア ^o ロ ^o ビ ^o レ ^o ン ^o グ ^o リ ^o コ ^o ル
略号	P E - 1	P E - 2	P E - 3
数平均分子量	3 0 0 0	5 0 0 0	7 0 0
脂肪族ホ ^o リ ^o エ ^o テル ^o ホ ^o リ ^o オ ^o ル ^o 1 分 子が有する水酸基の数	2	2	2
脂肪族ホ ^o リ ^o エ ^o テル ^o ホ ^o リ ^o オ ^o ル ^o 中に 於けるエチレンオキシド ^o 由来の構 造単位の割合（重量％）	0	1 0	0

【 0 1 1 2 】

【表 3】

表 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6
略号	A - P E S 1	A - P E S 2	A - P E S 3
脂肪族ジ ^o オ ^o ル			
エチレ ^o ン ^o グ ^o リ ^o コ ^o ル	1 5 0 重量部	1 4 0 重量部	4 5 0 重量部
ネオ ^o ペン ^o チ ^o ル ^o グ ^o リ ^o コ ^o ル	2 5 0 重量部	2 8 0 重量部	
1, 5- ^o ペン ^o タン ^o ジ ^o オ ^o ル			
芳香族ジ ^o カ ^o ル ^o ボ ^o ン ^o 酸			
イソフタル酸	4 0 0 重量部	3 0 0 重量部	5 5 0 重量部
テレフタル酸	4 0 0 重量部	5 0 0 重量部	
アジピン酸		1 0 0 重量部	
o-フタル酸			
数平均分子量	3 0 0 0	3 2 0 0	1 0 0 0
ガラス転移温度 （℃）	5 5	4 0	2 0 以下

【 0 1 1 3 】

【表 4】

表 4 無溶剤湿気硬化型ホップトマルトウレンタン樹脂組成物		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
長鎖脂肪族ポリエステルポリオール	HG/DDA	450	200	200	200	150
	HG/Seb	-	150	180	200	-
	HG/AA	-	80	-	-	200
ポリエーテルポリオール	PE-1	150	-	150	-	150
	PE-2	-	150	-	100	-
	PE-3	-	-	-	50	100
芳香族ポリエステルポリオール	A-PES 1	200	200	-	150	-
	A-PES 2	-	-	200	-	150
	A-PES 3	-	50	100	70	80
ポリイソシアネート	4,4'-MDI	-	170	170	-	170
	カルボジイミド変性MDI	200	-	-	230	-
添加剤	スパーエステルA100	50	50	-	50	100
	UCAT-660M	-	0.5	-	1	0.5
熔融粘度 (mPa・s/125℃)		6500	7000	6000	8000	15000
熔融状態		白濁	白濁	白濁	白濁	白濁
造作材の評価	セット性	○	○	○	○	○
	初期接着強度	9	7	10	9	25
	基材再生	可	可	可	可	不可
	常態ピール強度	28	31	45	39	36
	耐熱性	○	○	○	○	○
	耐水性	○	○	○	○	○

【 0 1 1 4 】

【表 5】

表 5 無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
長鎖脂肪族ポリエステルポリオール	HG/DDA	—	650	600	200	—
	HG/Seb	—	—	—	—	—
	HG/AA	200	220	—	—	500
ポリエーテルポリオール	PE-1	—	—	—	—	—
	PE-2	200	—	—	300	—
	PE-3	—	—	—	—	150
芳香族ポリエステルポリオール	A-PES 1	300	—	220	—	—
	A-PES 2	—	—	—	—	—
	A-PES 3	100	—	—	300	150
ポリイソシアネート	4,4'-MDI	—	130	—	—	—
	カルボジイミド変性MDI	200	—	180	200	200
添加剤	ス-ハ-エステルA100	—	50	—	50	—
	UCAT-660M	—	0.5	—	—	—
溶融粘度 (mPa・s/125℃)		8500	4000	12000	13000	20000
溶融状態		白濁	透明	透明	白濁	白濁
造作材の評価	セット性	×	○	○	×	×
	初期接着強度	6	5	2	18	25
	基材再生	可	可	可	不可	不可
	常態ピール強度	12	15	10	34	30
	耐熱性	○	×	×	○	○
	耐水性	○	×	×	○	○

【図面の簡単な説明】

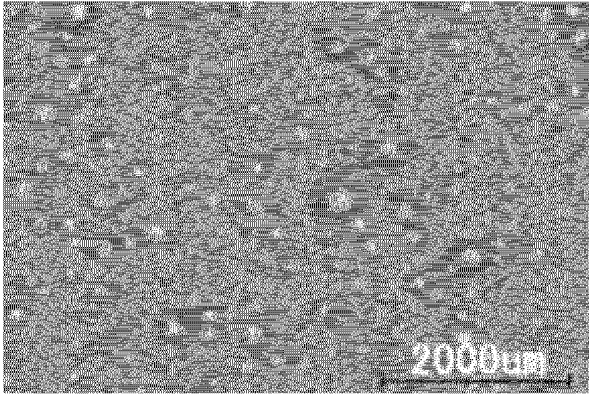
【0115】

【図 1】 実施例 1 の無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物の溶融状態を偏光顕微鏡で観測した際に見られる相分離構造を示す。

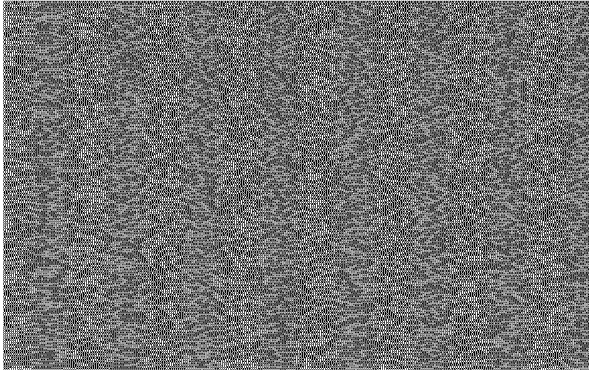
【図 2】 比較例 2 で得られた無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物の溶融状態を偏光顕微鏡で図 1 と同じ倍率で観測した際の均一な構造を示す。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

本発明の目的は、基材と化粧シート等とを貼り合わせた後から最終接着強度が発現するまでの間に、基材の複雑な形状部位において化粧シート等が剥離することなく、更には最終接着強度に優れた無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物を提供することである。

【解決手段】

本発明は特定の長鎖脂肪族ポリエステルポリオール（A）、数平均分子量3000～15000を有する脂肪族ポリエーテルポリオール（B）、数平均分子量1000～5000を有し、且つガラス転移温度40℃以上を有する芳香族ポリオール（C1）、及び、ポリイソシアネート（D）を反応させて得られるウレタンプレポリマーを含有してなる無溶剤湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂組成物に関するものである。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 2 8 8 6

19900817

新規登録

5 9 4 2 0 2 2 6 8

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

大日本インキ化学工業株式会社